

Е. С. Яновська, І. В. Затовський, О. Б. Марценюк, Б. А. Пліш

Іонообмінні та адсорбційні властивості шунгіту та сапоніту в умовах хімічного моделювання шлунково-кишкового тракту людини

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Ion-exchange properties of shungit (Kareliya, Russia) and saponit clay (Khmelnyskii region, Ukraine) under conditions of the chemical modeling of human stomach (0.1 M HCl) and intestine (solution of NaHCO₃, pH 8.5) are analyzed by IR-spectroscopy and X-ray fluorescence methods. Adsorption of lead (II), zinc (II), manganese (II), iron(III), copper (II), and cadmium (II) is studied by flame-adsorption and X-ray fluorescence methods under selected conditions. It is proved that these minerals are safe and useful as the filling agents of alimentary components and medicinal preparations from the chemical point of view.

Одним з напрямів розвитку сучасної фармацевтичної галузі є пошук речовин-наповнювачів, які б дозволили одночасно розв'язати технологічні проблеми та додатково позитивно впливали на людський організм. Такі речовини можна пріоритетно розглядати як основи в адсорбційних процесах синтетичних лікарських препаратів з метою їх пролонгованої дії. Широко відомі корисні іонообмінні та адсорбційні властивості сапонітової глини (Хмельницька обл., Україна) і шунгіту (Карелія, Росія), що зумовило їх використання як ефективні фільтри для очищення питної та стічних вод, добрив, харчових наповнювачів у тваринництві та косметології [1–5]. Проте прогнозування та вивчення іонообмінних та адсорбційних властивостей цих мінералів у біохімічних процесах живих організмів та біологічно активних середовищах залишається актуальним [6, 7].

У попередніх роботах [8, 9] нами методами полум'яної фотометрії та рентгенфлуоресцентного аналізу досліджено іонообмінні властивості гранульованої та порошкової фракції Сокирницького кліноптілоліту щодо іонів кальцію та калію за умов хімічного моделювання середовища шлунково-кишкового тракту людини. Показано, що порошкова фракція виявляє за цих умов кращі за гранульовану іонообмінні властивості. За умов, що моделюють хімічний склад шлункового соку, вивчено адсорбційні властивості Сокирницького кліноптілоліту щодо плюмбуму (II), цинку (II), мангану (II) та кадмію (II). Виявлено, що порошкова фракція має кращі за гранульовану адсорбційні властивості і здатна вилучати в 0,1 М HCl до 85% Pb(II) при його концентрації у спожитій забрудненій воді на рівні 40–1200 мкг/л, частково адсорбувати Zn (II) і Mn (II) на рівні їх (0,2–10) ГДК у питній воді, але індиферентна до Cd (II).

Дана робота присвячена дослідженню адсорбційних та іонообмінних властивостей українського сапоніту та російського шунгіту в умовах моделювання хімічного складу шлункового соку (0,1 М HCl) та середовища кишечника (розчин NaHCO₃ з pH 8,5) з метою виявлення можливостей їх використання у фармацевтичній промисловості в якості наповнювачів для лікарських препаратів. У ході досліджень з'ясовано зміни хімічного складу мінералів масою 1 г при послідовному 5,5-годинному контакті з розчином 0,1 М HCl і 12-годинному контакті з розчином NaHCO₃ (pH 8,5) об'ємом 500 мл при 36–37 °C та вивчено їхні адсорбційні властивості щодо Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) та Mn(II) за цих умов.

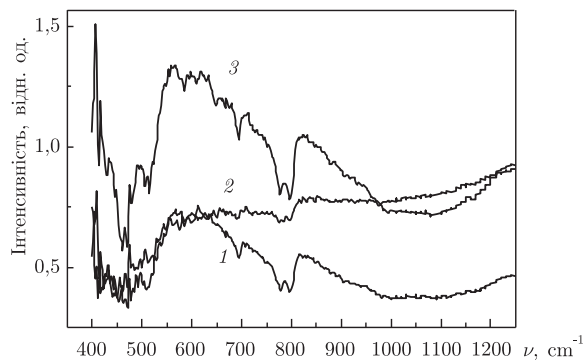


Рис. 1. ІЧ-спектри шунгіту. Спектри: 1 — початковий зразок шунгіту; 2 — зразок шунгіту після 5,5-годинного контакту з 0,1 М НСІ; 3 — зразок шунгіту після 5,5-годинного контакту з 0,1 М НСІ та 12-годинного контакту з розчином NaHCO_3 (рН 8,5)

Шунгіт, поклади якого зустрічаються тільки в Карелії, з хімічної точки зору, є ком-
 позитом різних карбонових алотропних видозмін, в якому рівномірно розподілені високо-
 дисперсні часточки силікатів [10]. Основні характеристики шунгіту, який використовували
 у дослідженнях, такі: хімічний склад, % (за масою): SiO_2 (57,0%), TiO_2 (0,2%), Al_2O_3 (4,0%),
 FeO (2,5%), MgO (1,2%), $\text{H}_2\text{O}_{\text{кристал.}}$ (4,2%), K_2O (1,5%), S (1,2%); густина — 2,1–2,4 г/см^3 ;
 пористість — до 5%; міцність на стискання — 1000–1200 кгс/см^2 , електропровідність —
 1500 сим/м ; внутрішня поверхня — до 20 $\text{м}^2/\text{г}$.

Рентгенфлуоресцентні дослідження шунгіту після контакту з розчинами, які моделю-
 ють хімічне середовище кишково-шлункового тракту, показали, що протягом перебування
 у шлунку та кишечника шунгіт може збагачувати людський організм залізом. Методом
 ІЧ-спектроскопії показано, що при цьому основні структурні фрагменти шунгіту не зміню-
 ються (рис. 1).

Вивчення адсорбційних властивостей шунгіту щодо іонів токсичних металів, а саме
 Pb(II) , Cd(II) , Zn(II) , Cu(II) та Mn(II) за умов хімічного моделювання шлункового соку,
 засвідчили таке: серед перелічених іонів шунгіт за обраних умов вилучає тільки надлишко-
 ві кількості Cu(II) , які можуть надійти в організм із забрудненою водою та їжею, на 80–85%,
 і залишається індиферентним до іонів Pb^{+2} , Cd^{+2} , Mn^{+2} та Zn^{+2} на рівні 0,5–20 ГДК цих ме-
 талів у питній воді. Такі специфічні адсорбційні властивості є досить незвичайним фактом
 та потребують подальшого дослідження. Можливим поясненням такої поведінки є менший
 радіус іонів Cu(II) порівняно з іншими дослідженими катіонами.

У ході вивчення закономірностей взаємодії шунгіту з розчинами Fe(III) різної маси за
 умов хімічного моделювання шлункового соку методами полум'яного атомно-адсорбційного
 аналізу рівноважних розчинів та рентгенфлуоресцентного аналізу твердої фази мінералу
 виявлено ще один цікавий факт, а саме: при масі Fe(III) у вихідних розчинах до 500 мкг
 (1 мкг/мл) відбувається адсорбція Fe^{+3} шунгітом, але з подальшим збільшенням маси іонів
 феруму у вихідному розчині адсорбція припиняється і спостерігається виділення Fe(III)
 з шунгіту (рис. 2).

Сапоніт (сапонітова глина) — особливий вид глини з високим вмістом магнію (до 12%).
 Це унікальний український мінерал, поклади якого відкриті у Хмельницькій області і ста-
 новлять понад 100 млн т. Сапоніт має високі адсорбційні, іоннообмінні, каталітичні та фільт-
 раційні властивості і використовується в багатьох промислових галузях [4, 5, 7]. В Україні
 даний мінерал сертифіковано для одержання легких поруватих наповнювачів; як очисник

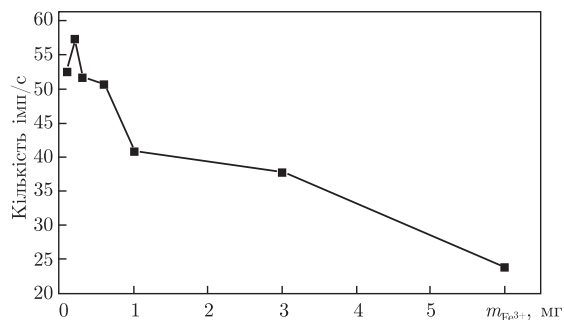


Рис. 2. Залежність інтенсивності характеристичного рентгенівського випромінювання Fe в зразках шунгіту після контакту з розчинами Fe(III) різної концентрації $((0,5-10) \cdot \text{ГДК}$ у питній воді) за умов хімічного моделювання середовища шлункового соку, від маси Fe(III) у вихідних розчинах

молока та інших рідких харчових продуктів від солей важких металів і радіонуклідів; у тваринництві — як мінеральна домішка до кормів тощо.

Сапоніт належить до класу бентонітів, підкласу магнеєвих монтморилонітів, у структурному каркасі яких Al^{+3} майже повністю заміщений на Mg^{+2} , а Si^{+4} — на Al^{+3} . Формулу сапоніту можна навести як $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, а скорочений хімічний склад (у мас.%) наступним чином: SiO_2 47,9–48,3%, TiO_2 1,3%, Al_2O_3 13,42–13,52%, $\text{Fe}_{\text{зар.}}$ 9,7–10,3%, Fe_2O_3 12,6–13,3%, FeO 1,2–1,3%, MgO 10,8%, MnO 0,198–0,214%, CaO 1,69–1,86%, Na_2O 0,06–0,08%, CO_2 — 0,58–0,72%, S 0,004%, P_2O_5 0,124%. Сапоніт містить у своєму складі також Zn, Cu, Mo та понад 35 інших хімічних елементів у мікро- та ультрамалих кількостях.

Рентгенфлуоресцентні дослідження показали, що після 5,5-годинного контакту з розчином 0,1 М HCl та послідовного 5,5-годинного контакту з розчином 0,1 М HCl і 12-годинного контакту з розчином NaHCO_3 (рН 8,5) зі складу сапоніту у значній кількості вимиваються лише іони Ca(II) (до 1 мг/г) з невеликою домішкою Sr(II). Отже, сапонітова глина, як і Сокирницький кліноптілоліт [8, 9], може бути додатковим джерелом кальцію при проходженні мінералу через середовище шлунково-кишкового тракту. Виділення при цьому незначної

Таблиця 1. Дослідження адсорбційних властивостей сапонітової глини щодо Zn^{2+} за умов хімічного моделювання середовища шлункового соку

m_{Zn}^0 , мг	$[m_{\text{Zn}}]$, мг	$m_{\text{Zn}}^{\text{ads}}$, мг	Ступінь адсорбції, %
0,51	0,25	0,26	51,4
1,4	0,94	0,57	5,7
1,5	1,25	0,25	15,8
2,8	1,89	0,91	5,7
5,0	4,50	0,5	10,0
10	9,00	1,00	10,0
20	18,92	1,08	5,4

Примітка. Тут і для табл. 2: умови проведення дослідів — $m=1$ г, $V_{\text{роб.р-нів}}=500$ мл, час контакту=5,5 год

Таблиця 2. Дослідження адсорбційних властивостей сапонітової глини щодо Cu^{2+} за умов хімічного моделювання середовища шлункового соку

m_{Cu}^0 , мг	$[m_{\text{Cu}}]$, мг	$m_{\text{Cu}}^{\text{ads}}$, мг	Ступінь адсорбції, %
0,5	0,17	0,33	66,6
1	0,14	0,86	86,6
2	0,2	1,73	86,6
5	0,60	4,40	88,0
10	1,20	8,80	88,0
20	2,40	17,60	88,0

кількості Sr(II) (на рівні кількох мкг/г) не повинно суттєво впливати на метаболічні процеси у організмі, оскільки кальцій та стронцій є антагоністами при формуванні кісткової тканини і засвоєння стронцію відбувається лише за умови недостатчі в організмі кальцію.

Дослідження адсорбційних властивостей сапонітової глини щодо іонів токсичних металів (Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III) та Mn(II)) на рівні 0,5–20 їх ГДК у питній воді показали, що за умови хімічного моделювання кислотного середовища шлунку цей мінерал може адсорбувати лише Cu(II) (до 88%) та Zn(II) (5–15%) за умови перевищення їх ГДК у питній воді. Максимальна адсорбційна ємність сапоніту щодо Cu(II) становить 18 мг/г, а щодо Zn(II) — 1 мг/г (табл. 1, 2). Необхідно відзначити, що при перебуванні у лужному середовищі кишечника зворотний процес виділення адсорбованих металів з фази мінералу не спостерігається.

За обраних умов сапонітова глина повністю індиферентна до іонів Pb^{+2} , Cd^{+2} та Fe^{+3} у кількостях (0,5–20) · ГДК для питної води в Україні. Проте при контакті сапоніту з розчинами солей Mn^{+2} спостерігався ефект подібний до взаємодії шунгіту з розчинами Fe^{+3} . Оскільки сапоніт містить у своєму складі Mn(II), при взаємодії мінералу з розчинами Mn(II) одночасно відбуваються два протилежних процеси — іонний обмін і адсорбція. Методами полум'яного атомно-абсорбційного аналізу рівноважних розчинів та рентгенфлуоресцентного аналізу твердої фази сапоніту встановлено, що при контакті мінералу з розчинами, які містили Mn(II) на рівні (0,5–2) · ГДК та понад 10 · ГДК для питної води, переважав процес адсорбції, а при кількості Mn^{+2} у вихідних розчинах на рівні (2–10) · ГДК — процес іонного обміну, що полягав у відсутності адсорбції Mn(II) сапонітом і, навпаки, додатковому виділенні Mn(II) з фази сапоніту у розчин.

Результати проведеної роботи з хімічної точки зору засвідчують безпеку та користь використання сапонітової глини та шунгіту як наповнювачі до харчових домішок та лікарських препаратів.

1. Соколов В. А., Калинин Ю. К. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. – Петрозаводск: Карелия, 1975. – 240 с.
2. Соколов В. А., Калинин Ю. К., Дюжнев Е. Ф. Шунгиты – новое углеродистое сырье. – Петрозаводск: Карелия, 1984. – 182 с.
3. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наук. думка, 1981. – 207 с.
4. Гирин В. М., Бойко І. І., Рудиченко В. Ф. Використання природного мінералу сапоніту для знезараження води // Лікар. справа. – 1995. – № 5./6. – С. 177–179.
5. Гирин В. Н., Синяк К. М., Гончарук В. В. и др. Способ обеззараживания воды // А. с. 1784587, СССР. МКИ⁵ С 02-1/50. – Заяв. 27.06.90. Опубл. 30.12.92. – Бюл. № 48.
6. Бекренев А. В., Калинин А. И., Пяртман А. К., Холоджевич С. В. Кислотно-основные свойства шунгитов Карелии // Журн. неорг. химии. – 1994. – **39**, № 5. – С. 787–789.
7. Чекман І. С., Оверуцький В. І., Шумейко В. М. та ін. Глина як лікувальний засіб // Фармац. журн. – 1991. – № 1. – С. 22–25.
8. Слободяник М. С., Затовський І. В., Марценюк О. Б., Дадашев А. Д. Іонообмінні та адсорбційні властивості українських мінералів в умовах хімічного моделювання шлунково-кишкового тракту людини // Тез. доп. Міжнар. наук.-практ. конф. “І-й Всеукраїнський з'їзд екологів”. – (Вінниця, 4–7 жовт. 2006 р.) – Вінниця, 2006. – С. 255.
9. Яновська Е. С., Затовський І. В., Дадашев А. Д., Пліш Б. А. Іонообмінні та адсорбційні властивості Сокиринського кліноптілоліту в умовах хімічного моделювання шлунково-кишкового тракту людини // Доп. НАН України. – 2006. – № 5. – С. 145–149.
10. Юшкин Н. П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии // Докл. АН. – 1994. – **337**, № 6. – С. 800–803.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 27.10.2006